

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-338796

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08K 3/10
C08K 5/03
C08L 25/02
C08L 67/00
C08L 77/00

(21)Application number : 09-150843

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 09.06.1997

(72)Inventor : SATO YUJI

(54) FLAME RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having both high thermal stability and flame resistance by compounding essential components consisting essentially of a halogenated epoxy resin-based flame retardant and a specific metal salt with a thermoplastic resin.

SOLUTION: This composition consists essentially of (A) a thermoplastic resin (for example, a styrenic resin, a polyester-based resin, and a polyamide-based resin) and (B) one or more kinds of halogenated epoxy resin-based flame retardant selected from a halogenated epoxy resin and a compound having a structure in which a part or the whole of the epoxides in the halogenated epoxy resin are blocked, (C) at least one kind of a metal stannate a metal titanate and a metal zirconate. The component C preferably contains ≥ 50 wt.% metal salt having $< 1 \mu\text{m}$ particle size. As the result, the composition is capable of inhibiting gelling reaction caused when being retained in a heated state at a molding processing, and manifesting a high thermal stability and flame resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(d)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338796

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00
C 0 8 K 3/10		C 0 8 K 3/10
5/03		5/03
C 0 8 L 25/02		C 0 8 L 25/02
67/00		67/00
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-150843	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成9年(1997)6月9日	(72) 発明者	佐藤 雄二 千葉県佐倉市江原台2-17-4
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた難燃性と成型加工時の熱安定性とを兼備した難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 A B S、P B T等の熱可塑性樹脂 (A) と、テトラプロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂系難燃剤 (B) と、錫酸金属塩等の金属塩 (C) とを配合。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂 (A) と、ハロゲン化エポキシ樹脂、及び、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部乃至全部が封鎖された構造を有する化合物の中から選ばれる一種以上のハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤 (B) と、錫酸金属塩、チタン酸金属塩及びジルコニウム酸金属塩からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の金属塩 (C) とを必須成分とすることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 金属塩 (C) が、粒度 $1\ \mu\text{m}$ 未満のものが 50 重量%以上含有するものである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 金属塩 (C) が、周期律表第 II a 族のアルカリ土類金属及び亜鉛、鉛を加えた金属の錫酸金属塩、チタン酸金属塩、ジルコニウム酸金属からなる群より選ばれた少なくとも一種以上である請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 4】 ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤 (B) が、重量平均分子量で 800~30,000 の、ハロゲン化エポキシ樹脂又はハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部乃至全部が封鎖された構造を有する化合物である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂 (A) が、スチレン系樹脂又はスチレン系樹脂を含むポリマーアロイである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】 熱可塑性樹脂 (A) が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂又はその熱可塑性樹脂を含むポリマーアロイである請求項 1 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、成型加工時の熱滞留時に起きるゲル化反応を抑制して高度な熱安定性と難燃性を有する難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 これまで、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂の難燃化には、低揮発性、低ブリード性、耐熱性などに優れたハロゲン化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂からなる難燃剤と、さらに必要に応じて三酸化アンチモンなどの難燃助剤を添加配合する技術が知られているが、これらエポキシ基を有する難燃剤を使用した難燃性熱可塑性樹脂組成物は、成型加工時の熱滞留時に組成物中の三酸化アンチモンのルイス酸触媒の作用で難燃剤中のエポキシ基がゲル化反応を引き起こして焼け異物やゲル物などを発生し得られた成形品の外観不良を起こすなどの問題があった。

【0003】 このような問題を解決するため、例えば、特開平 1-101350 号公報には、スチレン系樹脂の難燃化に関し、エポキシ基を有するハロゲン化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三酸化アンチモンと共にアルカリ土類金属酸化物等の塩基性無機化合物を添加してゲ

ル化反応を抑制し熱安定性を改善する技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、さらに、前記の特開平 1-101350 号公報に記載の難燃性樹脂組成物は、成型時の熱安定性が或程度改善されるものの、長時間の成型加工において、成形品に焼け異物の混入が起り、成形品の外観が劣るものであった。

【0005】 本発明が解決しようとする課題は、優れた難燃性と成型加工時の熱安定性とを兼備した難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ハロゲン化エポキシ樹脂と、錫酸金属塩、チタン酸金属塩、ジルコニウム酸金属塩からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の金属塩とを必須成分として熱可塑性樹脂に配合することにより、成型加工時の熱滞留時に起きるゲル化反応を抑制して高度な熱安定性と難燃性を兼備した難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、熱可塑性樹脂 (A) と、ハロゲン化エポキシ樹脂、及び、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部乃至全部が封鎖された構造を有する化合物の中から選ばれる一種以上のハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤 (B) と、錫酸金属塩、チタン酸金属塩及びジルコニウム酸金属塩からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の金属塩 (C) とを必須成分とすることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物で使用する熱可塑性樹脂 (A) としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ゴム変性ポリスチレン (HIPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS 樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS 樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体 (AAS 樹脂)、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体 (AES 樹脂) 等のスチレン系樹脂、ABS 樹脂とポリカーボネイトのアロイ、ABS 樹脂とポリエステル系樹脂のアロイ、ABS 樹脂とポリアミド樹脂のアロイ、ポリスチレンとポリフェニレンオキサイドのアロイ等のスチレン系樹脂を含むポリマーアロイ、更に、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリブチレンナフタレンジカルボキシレート等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィン系樹脂、ナイロ

ン6、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート（PC）、ポリカーボネートとポリアミド樹脂のアロイ等のポリアミド樹脂を含むポリマーアロイ、ポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートのアロイ等のポリエステル樹脂を含むポリマーアロイなどが挙げられる。

【0009】これらのなかでも、難燃剤との相溶性、熱安定性の改善効果の点からスチレン系樹脂又はスチレン系樹脂を含むポリマーアロイ、更に具体的にはHIP S、ABS樹脂、ABS樹脂とPCのアロイが好ましく、難燃剤との相溶性、成形流動性の改善効果が顕著である点からポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、およびこれらの樹脂を含むポリマーアロイが好ましく、具体的には、PBT、および、PBTとPCのアロイ、ナイロン66、ポリカーボネートとポリアミド樹脂のアロイ等が好ましい。

【0010】ここでABS樹脂は、ゴム成分含有量5～25重量%、アクリロニトリルスチレン（AS）共重合体含有量75～94重量%、AS共重合体中のアクリロニトリル（AN）含有量20～30重量%からなる組成のものが、耐衝撃性に優れ、更に難燃剤（B）との相溶性に優れる点で好ましい。

【0011】次に、本発明で用いるハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（B）としては、特に限定されるものではないが、末端にエポキシ基を有したハロゲン化エポキシ樹脂、または該ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部ないし全部が封鎖された化合物の中から選ばれる1種以上のものが挙げられる。

【0012】上記のハロゲン化エポキシ樹脂とは、特にその構造が制限されるものではないが、例えば、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化レゾルシン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、ハロゲン化レゾルシンノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられるが、耐熱性並びに熱可塑性樹脂（A）への相溶性に優れる点からハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【0013】当該ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、特に制限されるものではないが、例えば、ジプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジクロロビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラクロロビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジプロモビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールF型エポキシ樹脂、ジクロロビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラクロロビスフェノールF型エポキシ樹脂、ジプロモビスフェノールS型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェ

ノールS型エポキシ樹脂、ジクロロビスフェノールS型エポキシ樹脂、テトラクロロビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂のなかでもテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が改善効果が顕著となる点で好ましい。

【0014】また、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（B）として用いられるハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部乃至全部が封鎖された構造を有する化合物としては、特に限定されるものではなく、ここで使用されるハロゲン化エポキシ樹脂として前述のハロゲン化エポキシ樹脂が何れも使用できる。

【0015】この様なハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部乃至全部が、エポキシ基と反応し得る官能基を含む化合物で封鎖された構造を有するものを用いた場合、特に熱可塑性樹脂に配合した際のゲル化防止効果が格段に向上し、難燃性熱可塑性樹脂組成物の熱安定性を一段と向上させることができる。とくに熱可塑性樹脂（A）としてABS樹脂を用いた場合には、その改善効果が顕著なものとなる。

【0016】ここで、エポキシ基と反応し得る封鎖化合物の官能基としては、特に限定はなく、活性水素を有する官能基、又は酸無水物基の様なエポキシ基を開環付加反応させる官能基で有ればよく、例えばカルボキシル基、酸無水物基、アルコール類やフェノール類及びリン酸類等の水酸基、アミノ基、イミノ基、酸アミド基、酸イミド基、チオール基、イソシアネート基等が挙げられる。

【0017】さらに、前述の官能基を有する化合物としては、難燃剤のハロゲン含有率を高める点で、ハロゲン化されたものが好ましく、具体的には、例えばジプロモフェノール、ジプロモクレゾール、トリプロモフェノール、ペンタプロモフェノール、ジクロロフェノール、ジクロロクレゾール、トリクロロフェノール、ペンタクロロフェノール等のハロゲン化フェノール類が好ましい。なかでも難燃性に優れる点でトリプロモフェノール、ペンタプロモフェノールが好ましい。

【0018】以上詳述したハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（B）の製造方法は特に制限されるものではないが、先ず、ハロゲン化エポキシ樹脂の製造方法としては、例えば、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の製造方法を例に挙げると、例えば以下の方法で製造することができる。

【0019】即ち、①ハロゲン化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの縮合反応もしくは該縮合反応によって得られたハロゲン化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルとハロゲン化ビスフェノールAを触媒の存在下で付加反応させてハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を得る方法が挙げられる。

【0020】また、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ

基の一部乃至全部が封鎖された構造を有する化合物として、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基をハロゲン化フェノールで封鎖した構造の化合物を用いた例を挙げると、例えば、②ハロゲン化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの縮合反応によりハロゲン化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルを得、該グリシジルエーテルにハロゲン化ビスフェノールA及びエポキシ基を封鎖するのに必要なハロゲン化フェノールを触媒の存在下で付加反応させて得る。ハロゲン化フェノールの使用量は、特に限定されないが、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対してハロゲン化フェノールの水酸基0.1～1モル、なかでも0.3～0.7モルが難燃性、耐光性と熱安定性のバランスが向上する点で好ましい。

【0021】上記方法①及び方法②における何れの反応においても反応温度は100～220℃、なかでも120～200℃であることが好ましく、反応溶媒は特に必要ではなく使用しなくても良い。

【0022】方法①及び方法②に使用される触媒としては、例えば水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、ジメチルベンジルアミン等の第三級アミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩、エチルトリフェニルホスホニウムイオダイド等のホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類などを使用することができる。

【0023】この様にして得られるハロゲン化エポキシ*



(但し、MはCa、Mg、Sr、Ba、Zn、Pbからなる群より選ばれる。)で示される錫酸金属塩、下記一般式(2)



(但し、MはCa、Mg、Sr、Ba、Zn、Pbからなる群より選ばれる。)で示されるチタン酸金属塩、下記一般式(3)



(但し、MはCa、Mg、Sr、Ba、Zn、Pbからなる群より選ばれる。)で示されるジルコニウム酸金属塩、或は、ヒドロキシ錫酸金属塩、ヒドロキシチタン酸金属塩、ヒドロキシジルコニウム酸金属塩等の水酸基含有の金属塩が挙げられる。

【0031】これらのなかでも特に上記一般式(1)～(3)で表される錫酸金属塩、チタン酸金属塩またはジルコニウム酸金属塩が、高温成型性に優れる点から好ましい。

【0032】この様な上記一般式(1)～(3)で表される錫酸金属塩、チタン酸金属塩及びジルコニウム酸金属塩のなかでも特に本発明の効果が顕著である点から、錫酸亜鉛、錫酸カルシウム、錫酸バリウム等の錫酸金属塩、チタン酸鉛、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネ

*樹脂、或は、そのエポキシ基が封鎖された化合物の分子量は、重量平均分子量で800～30,000のものが好ましく、中でも1,000～20,000のものが熱安定性と耐衝撃強度のバランス向上の点で好ましい。

【0024】ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミューエーションクロマトグラフィー(GPC)の装置(東ソー製HLC-8020)を用いて、移動相にテトラヒドロフラン(THF)1.0ml/min、オープン温度40℃、カラムにTSK gel G4000HXL、G3000HXL、G2000HXL×2、RI検出器、PS換算の検量線等により測定することができる。

【0025】次に、本発明で用いる金属塩(C)としては、錫酸金属塩、チタン酸金属塩、ジルコニウム酸金属塩からなる群より選ばれた少なくとも一種以上のものである。

【0026】この金属塩(C)は、固型粒状物であるが、粒度1μm未満のものを50重量%以上含有したものの使用することが、熔融混練時の分散性が向上して熱安定性、難燃性、機械強度などの低下が改善される点で好ましい。

【0027】金属塩(C)の例としては、特に限定されるものではないが、例えば周期律表第IIa族のアルカリ土類金属及び亜鉛、鉛を加えた金属の錫酸金属塩、チタン酸金属塩またはジルコニウム酸金属塩であることが好ましく、具体的には、下記一般式(1)

【0028】

【化1】

一般式(1)

*【0029】

【化2】

一般式(2)

★【0030】

【化3】

一般式(3)

シウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等のチタン酸金属塩、及び、ジルコニウム酸カルシウム、ジルコニウム酸マグネシウム、ジルコニウム酸バリウム等のジルコニウム酸金属塩などの天然または合成物が挙げられる。これらの金属塩は、それぞれ単独で使用してもよいし、また、二種以上を併用してもよい。

【0033】これらのなかでも錫酸亜鉛、チタン酸バリウム、ジルコニウム酸カルシウムとが特に成型時の熱安定性の改善効果の点から好ましい。

【0034】また、本発明で用いる金属塩(C)は、例えばステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸カルシウム等の金属石鹸、及びエポキシ系、イソシアヌレート系、シラン系、チタン系、アルミニウム系カップリング剤などの表面処理剤やビニルエステル樹脂等のコーティ

ング剤で表面処理されていても良い。これらの表面処理剤或いはコーティング剤のなかでも特にステアリン酸等の高級脂肪酸及びシラン系カップリング剤が特に耐湿性に優れる点から好ましい。これらの表面処理剤やコーティング剤の使用量は、特に限定されるものではないが、金属塩(C) 100重量部に対して、0.1~40重量部、なかでも分散性、耐湿性等の表面処理効果への影響が少ない点で0.5~30重量部が好ましい。

【0035】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、上記(A)~(C)の各成分を配合することにより容易に調整することができるが、例えば熱可塑性樹脂(A)と、難燃剤(B)と、特定の金属塩(C)と、更に必要に応じて難燃助剤やその他の添加剤成分とを所定量配合し、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー等の混合機で予備混合した後、押出機、ニーダー、熱ロール、バンバリーミキサー等で熔融混練をすることによって製造することができるが、特に(B)成分及び(C)成分を必須成分として含有する本発明の難燃剤組成物を調整した後、その他の成分と上記方法で熔融混練することが組成物の均一性の点から好ましい。

【0036】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物における各成分の配合割合は、特に限定されるものではないが、例えば、上述した難燃剤組成物を製造する場合には、熱可塑性樹脂(A) 100重量部に対して、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤(B)と金属塩(C)との合計で通常0.5~50重量部、なかでも難燃性、耐及び熱安定性の改善効果が高く、耐衝撃強度等の機械的強度の低下も少ない点で2~40重量部の範囲が好ましい。

【0037】本発明の樹脂組成物には、前記した通り、さらに難燃化効果を高める為に難燃助剤を加えることが好ましい。難燃助剤としては、例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン系化合物、酸化スズ、水酸化スズ等のスズ系化合物、酸化モリブテン、モリブテン酸アンモニウム等のモリブテン系化合物、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム等のジルコニウム系化合物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム等のホウ素系化合物、シリコンオイル、シランカップリング剤、高分子量シリコン等のケイ素系化合物、塩素化ポリエチレン等が挙げられる。

【0038】これらの難燃助剤は、熱可塑性樹脂(A) 100重量部に対して、0.5~10重量部が好ましく、1~7重量部がさらに好ましい。0.5重量部以上では難燃性の向上が顕著なものとなり、10重量部以下では更に耐衝撃強度、引張強度等の機械的特性が向上する。

【0039】尚、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、難燃性、熱安定性の改善効果を著しく損なわない範囲で他の難燃剤を配合しても良く、更に必要に応じて紫外線吸収剤、光安定剤、離型剤、滑剤、潤滑剤、染料や顔料等の着色剤、可塑剤、結晶化促進剤、結晶核剤、帯

電防止剤、充填剤、発泡剤、熱安定剤、酸化防止剤、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維等の補強材などを配合することができる。

【0040】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例に範囲が限定されるものではない。尚、例中の部および%はいずれも重量基準であり、また各種の試験の評価は、次の測定方法による。

10 (1) 軟化点試験(環球式)

JIS K-7234に準拠して測定した。

(2) エポキシ当量試験

JIS K-7236に準拠して測定した。

(3) 燃焼性試験(UL-94)

アンダーライターズ・ラボラトリーズのサブジェクト94号の垂直燃焼試験方法に基づき、長さ5インチ×巾1/2インチ×厚さ1/8インチの試験片各5本を用いて測定した。

(4) ゲル化試験(流動安定性)

20 流動安定性の評価は、熔融混練時に難燃性樹脂組成物がゲル状となってトルクが上昇するまでの時間をゲルタイムとして測定した。具体的には、押出機でペレット化した難燃性樹脂組成物を、小型混練り機(ラボプラスミル、(株)東洋精機製、モデル20C200型)に仕込んで、混練りトルクの測定を行い、トルクの上昇するまでの時間とゲル物の有無から流動安定性について評価した。

【0041】ゲル物については、以下のランクに従い判定した。

30 判定

○ : トルク上昇は初期トルクの50%未満でゲル物の生成が無く流動性が有り、変色が少ない。

△ : トルク上昇は初期トルクの50%以上で一部ゲル物の生成と流動性の低下が有り、変色が顕著になる。

× : ゲル物が生成し流動性がなく炭化状になる
混練り条件は、次の通りである。

【0042】混練り温度(設定温度): HIPS、ABS樹脂、ABS/PCのポリマーアロイの場合、260℃

40 PBT、PBT/PCのポリマーアロイの場合、280℃

混練り時間 : 1時間

ミキサー回転数 : 100rpm

サンプル量 : 60g

(5) 滞留熱安定性試験

滞留熱安定性試験の評価は、所定温度にした射出成形機に難燃性樹脂組成物を入れて20分間滞留した後、円板状成型品の射出成型を行い、その成型品の焼け異物を測定した。具体的には、所定温度の5オンス射出成形機

50 に、円板状成型品(外径100mm×厚さ3mm)を成

型できる金型を取り付け、よく乾燥した難燃性樹脂組成物のペレットをポッパーから投入して射出成形機のシリンダーに充填し20分間滞留させた。次に、焼けによる変色と異物混入が連続的に発生するかを調べるため、初回に10ショット射出成形を繰返し行い、10ショット後に得られた成型品の外観から滞留熱安定性について以下の判定基準に従って評価した。

【0043】尚、当該判定基準において変色の程度は、成型品の表面の全体に渡る変色の程度を目視と色差(ΔE)で確認したものであり、また、異物混入の割合は、成型品の片側表面において2.0mm²以上の異物が混入する数で評価したものである。また、色差(ΔE)は、色差計を用いて滞留前成型品を基準に測定した。

【0044】判定基準

○ : 異物がなく、ΔE=10未満で変色が少ない。実用上、問題なし。

△ : 2.0mm²以上の異物が5個未満あり、ΔE=10以上20未満で多少変色あり。実用上、使用困難。

× : 2.0mm²以上の異物が5個以上あり、ΔE=20以上で変色が著しい。実用上、使用不可。

【0045】尚、成型条件は、次の通りである。

シリンダー温度 : HIPS、ABS樹脂、ABS/PCのポリマーアロイの場合、250℃

PBT樹脂、PBT/PCのポリマーアロイの場合、260℃

射出圧力 : 1400~500kg/cm²

金型温度 : 60~80℃

射出時間/冷却時間 : 10秒/20秒

【0046】合成例1〔ハロゲン化エポキシ樹脂の合成〕

テトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル

〔大日本インキ化学工業(株)製EPICLON152、エポキシ当量360g/eq、臭素含有率48%〕720.0gとテトラブロモビスフェノールA(以下TBAと略す)150.0gと2,4,6-トリプロモフェノール(以下TBPと略す)450.0gとを温度計、攪拌機の付いた1リットルのステンレス製セパラブルフラスコに入れ、内部を窒素ガスで置換した後、内容物を加熱溶解し、100℃で水酸化ナトリウムの10%水溶液1.3gを加えた後、160~180℃で10時間反応させた。反応後、反応生成物をステンレスパンに流出し、冷却後、粉碎し、淡黄色の難燃剤粉末を得た。この難燃剤は、エポキシ当量20000g/eq、軟化点116℃、臭素含有率57%、重量平均分子量1700のものであった。これを難燃剤A1とする。

【0047】合成例2(同上)

TBPの使用量を240.0g、水酸化ナトリウムの10%水溶液の使用量を1.1gに変更し、合成例1と同様にして難燃剤粉末を得た。この難燃剤は、エポキシ当

量1580g/eq、軟化点110℃、臭素含有率54.5%、重量平均分子量1600のものであった。これを難燃剤A2とする。

【0048】合成例3(同上)

TBAの使用量を223.2g、水酸化ナトリウムの10%水溶液の使用量を0.3gに変更し、TBPを用いない他は、合成例1と同様にして難燃剤粉末を得た。この難燃剤は、エポキシ当量820g/eq、軟化点116℃、臭素含有率51%、重量平均分子量1800のものであった。これを難燃剤A3とする。

【0049】合成例4(同上)

TBAの使用量を490.0g、水酸化ナトリウムの10%水溶液の使用量を0.6gに変更し、TBPの使用を省略すると共に、反応条件を160~220℃で12時間に変更した以外は合成例1と同様にして難燃剤粉末を得た。

【0050】この難燃剤は、エポキシ当量5400g/eq、軟化点188℃、臭素含有率52%、重量平均分子量18000のものであった。これを難燃剤A4とする。

【0051】実施例1~12及び比較例1~12

各成分を第1表(その1)~(その4)に示す組成で配合し、タンブラーミキサーで予備混合した後、30mmφ二軸押出機によりペレット化した難燃性樹脂組成物を得た。そのペレットを用いて、1オンス射出成型機により試験片を作成して燃焼性試験、ゲル化試験を行い、さらに滞留熱安定性試験を行った。

【0052】各試験結果を第1表(その1)~(その4)に示す。尚、押出機及び試験片作成時の射出機のシリンダー設定温度は、HIPS、ABS樹脂、ABS/PCのポリマーアロイの場合、210~230℃で行い、PBT、PBT/PCのポリマーアロイ、ナイロン66の場合、230~250℃で行った。

【0053】表中、HIPSは、大日本インキ化学工業(株)製ゴム変性スチレン樹脂「GH-9650」を、ABSは、ダイセル化学工業(株)製ABS樹脂「セビアンV300」を、ABS/PCは、日本合成ゴム(株)製ABS樹脂とポリカーボネート樹脂のポリマーアロイ「JSRエクセロイCB40」を、PBTは、日本ジーイープラスチックス(株)製PBT樹脂「バロックス310」を、PBT/PCは日本ジーイープラスチックス(株)製PBT樹脂とポリカーボネート樹脂のポリマーアロイ「Xenoy1100」を示す。

【0054】錫酸亜鉛は、水澤化学製「アルカネックスZS」で粒度1μm未満のものが70重量%以上含有するものを、チタン酸バリウムは、富士チタニウム工業製「HBT-3」で粒度1μm未満のものが85重量%以上含有するものを、ジルコニウム酸カルシウムは、富士チタニウム工業製「CZ」で粒度1μm未満のものが60重量%以上含有するものを、三酸化アンチモンは日本

11

12

精鉦社製“PATOX-C”を、ほう酸亜鉛は、ボラックス・ジャパン製「ファイアブレイク415」を、DBDPEは、グレートレイクケミカル社製デカブロモジ*

*フェニルエーテル「DE-83R」を示す。
【0055】
【表1】

【0056】

【表2】

第1表(その2)

項 目		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
組 成	ABS樹脂	0	100	100	0	0	100
	HIPS	100	0	0	100	0	0
	ABS/PC	0	0	0	0	100	0
重 量 部	難燃剤の種類	A2	A2	A1	A3	A4	DBDPE
		25	25	22	25	22	15
	酸化マグネシウム ほう酸亜鉛 リン酸バリウム ジメチル酸カルシウム 三酸化アンチモン		1			1	5
		6	6	6	6	6	
	燃焼性試験	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
ゲル化試験	ゲル化時間(分)	180	180	>300	120	220	>300
	判 定	△	×	○	×	○	○
	滞留熱安定性試験	△	×	×	×	△	×

【0057】

【表3】

第 1 表 (その3)

項 目		実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
組 成	P B T	100	0	100	0	100	0
	P B T / P C	0	100	0	100	0	100
重 量 部	難燃剤の種類	A 2	A 2	A 1	A 3	A 4	A 4
		22	22	20	22	22	22
	酸化マグネシウム 錫酸亜鉛 チタン酸バリウム ジメチル酸カルシウム 三酸化アンチモン	6	6	6	6	6	6
	燃焼性試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ゲル化試験 ゲル化時間 (分) 判 定	>300 ○	>300 ○	>300 ○	240 △	>300 ○	>300 ○
滞留熱安定性試験		○	○	○	○	○	○

【0058】

【表4】

第 1 表 (その4)

項 目		比 較 例					
		7	8	9	10	11	12
組 成	P B T	0	100	0	0	100	100
	P B T / P C	100	0	100	100	0	0
重 量 部	難燃剤の種類	A 2	A 2	A 1	A 3	A 4	DBDP
		22	22	20	22	22	E 15
	酸化マグネシウム 錫酸亜鉛 チタン酸バリウム ジメチル酸カルシウム 三酸化アンチモン	6	6	6	6	5	5
	燃焼性試験	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
	ゲル化試験 ゲル化時間 (分) 判 定	200 △	180 ×	>300 ○	140 ×	240 △	>300 ○
滞留熱安定性試験		△	×	△	×	×	×

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、優れた難燃性と成型加工時の熱安定性とを兼備した難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供できる。

【0060】従って、成型加工による焼け異物のない良好な外観を有する成型品を製造することができ、難燃性に優れることから、本発明の組成物は、特にOA機器ハウジング材、自動車内装材等の材料として有用である。

40

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 08 L 77/00

識別記号

F I
C 08 L 77/00